



JP07016971/PN

AN 1995-093505 [13] WPIDS

DNN N1995-073814 DNC C1995-042479

TI Prodn. of polyolefin type resin laminate sheet useful for packaging - by laminating resin layers having controlled flow properties to eliminate irregularities..

DC A17 A92 P73

PA (DNIN) DAINIPPON INK & CHEM INC

CYC 1

PI JP 07016971 A 19950120 (199513)* 8p <--

ADT JP 07016971 A JP 1993-160974 19930630

PRAI JP 1993-160974 19930630

AN 1995-093505 [13] WPIDS

AB JP 07016971 A UPAB: 19950404

The prodn. involves laminating at least one polyolefin type resin layer (A) and a foamable polyolefin type resin layer (B). The resin layers (A), (B) are so controlled that the flow properties of the layers (A), (B) are on the same level, and laminated. Simultaneously the resin layer (B) is foamed.

Also claimed is the prodn. in which the flow properties are so controlled that the layers (A), (B) have a melt index of 0.3 - 2.5 g/10 min. at 230 deg.C and 2.16 kgf.

USE/ADVANTAGE - The controlled flow properties eliminates irregularities in the lamination. The sheet contains fine closed cells dispersed evenly, giving a good appearance.

In an example the resin layer (A) contains a block copolymerisation polypropylene 100 pts. wt. and titanium oxide 2.5 pts. wt. The resin layer (B) contains a compsn. contg. talc, a low density polyethylene, and a homopolypropylene, sodium hydrogen carbonate as a foaming agent, and a glycerol fatty acid ester as a lubricant.

Dwg.0/0

JP2001113655/PN

AN 2001-236758 [25] WPIDS

DNN N2001-169371 DNC C2001-071199

TI Production of a multilayer polyolefin foamed sheet, involves the use of extrusion or circular die.

DC A17 A32 A92 P73 Q32 Q34

IN HANADA, S; KITAYAMA, T; KURODA, R; MATSUBARA, S; NODONO, M

PA (SUMO) SUMITOMO CHEM CO LTD

CYC 28

PI EP 1075921 A2 20010214 (200125)* EN 57p

R: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT
RO SE SI

JP 2001113584 A 20010424 (200130) 8p

JP 2001113585 A 20010424 (200130) 14p

	JP 2001113653 A	20010424 (200130)	7p
	JP 2001113654 A	20010424 (200130)	8p
	JP 2001113655 A	20010424 (200130)	9p <---
	JP 2001114354 A	20010424 (200130)	6p
	CN 1285272 A	20010228 (200131)	
	JP 2001191391 A	20010717 (200144)	9p
	KR 2001050029 A	20010615 (200171)	
ADT	EP 1075921 A2 EP 2000-116438 20000728; JP 2001113584 A JP 2000-243972 20000811; JP 2001113585 A JP 2000-243993 20000811; JP 2001113653 A JP 2000-242117 20000810; JP 2001113654 A JP 2000-243875 20000811; JP 2001113655 A JP 2000-242105 20000810; JP 2001114354 A JP 2000-241053 20000809; CN 1285272 A CN 2000-126811 20000810; JP 2001191391 A JP 2000-3252 20000112; KR 2001050029 A KR 2000-46154 20000809		
PRAI	JP 2000-3252 20000112; JP 1999-228465 19990812; JP 1999-228502 19990812; JP 1999-228541 19990812; JP 1999-228610 19990812; JP 1999-228722 19990812; JP 1999-228782 19990812		
AN	2001-236758 [25] WPIDS		
AB	EP 1075921 A UPAB: 20010508		

NOVELTY - A multilayer polyolefin foamed sheet is produced by co-extruding the material for forming a polyolefin foamed layer and the material for forming a polyolefin non-foamed layer in their melted states to atmospheric pressure through the extrusion die (7).

DETAILED DESCRIPTION - Production of a multilayer polyolefin foamed sheet involves a melt kneading step in which the first extruder (3), resin material for forming a polyolefin foamed layer is melted and the melted resin material for forming a polyolefin foamed layer and a foaming agent supplied from the foaming agent-supplying device are mixed to form the material for forming a polyolefin foamed layer; melting the material for forming a polyolefin foamed layer in the second extruder (5); and co-extruding the material for forming a polyolefin foamed layer and the material for forming a polyolefin non-foamed layer in their melted states into atmospheric pressure through the extrusion die. The extruded material for forming a polyolefin foamed layer is formed to form a multilayer polyolefin foamed sheet. A multilayer polyolefin foamed sheet comprises polyolefin foamed layer(s) and polyolefin non-foamed layer(s). The method uses a producing apparatus (1) with first extruder(s) for extruding a material for forming a polyolefin foamed layer where the first extruder is equipped with a foaming agent-supplying device for supplying a foaming agent to a cylinder; a second extruder(s) for extruding a material for forming a polyolefin foamed layer and the material for forming a polyolefin non-foamed layer to form a multilayer polyolefin foamed sheet.

INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

(a) a producing apparatus for multilayer polyolefin foamed sheet comprising an extruder equipped with a foaming agent-supplying device for supplying a foaming agent; a circular die mounted to the extruder through which the material for forming a polyolefin foamed layer is extruded into

a cylindrical form; and a vacuum chamber for converting the material for forming a polyolefin foamed layer into foam, where the vacuum chamber is jointed to the circular die and comprises an inner cylinder and outer cylinder covering the inner cylinder;

(b) a multilayer polyolefin foamed sheet comprising a foamed layer and a non-foamed layer where the foamed layer is composed of polyolefin and the non-foamed layer is composed of polyolefins, polypropylene with a long-chain branch and a polyolefin-based adhesive resin with a long-chain branch; and

(c) a foamed container body formed of the multilayer polyolefin foamed sheet in which part surrounding its opening can be sealed directly with a covering member and at least the sealed part in the part surrounding the opening has a non-foamed layer.

USE - For producing a multilayer polyolefin foamed sheet.

ADVANTAGE - The invented method produces polyolefin foamed sheet having a high expansion ratio which contains no residual solvent, causes no burst of cells, has great surface smoothness, and is excellent in secondary formability, e.g., vacuum formability. The use of the circular die permits wide sheets to be produced in a narrow space and also permits polyolefin foamed sheets to be produced with high uniformity.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure illustrates a producing apparatus.

Producing apparatus 1

Extruders 3, 5

Extrusion die 7

Dwg.1/22

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-16971

(43) 公開日 平成7年(1995)1月20日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 3 2 B	5/18			
B 2 9 C	47/04	8016-4F		
	47/06	8016-4F		
B 3 2 B	27/32	E 8115-4F		
// B 2 9 K	23:00			

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-160974

(22) 出願日 平成5年(1993)6月30日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 新居 宏介

千葉県千葉市若葉区都賀の台4-27-5

(72) 発明者 山田 裕文

千葉縣市原市加茂515-2-302

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 積層シートの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ポリオレフィン系樹脂層と発泡したポリオレフィン系樹脂層とが層分布ムラなく、全体に亘って均一となっている、発泡した積層シートを得る。

【構成】 積層する際の温度において同じ粘度となる様に設計された、酸化チタン含有ブロック共重合ポリプロピレン系樹脂組成物と、タルクと低密度ポリエチレンとポリプロピレン系樹脂と炭酸水素ナトリウム（発泡剤）とグリセリン（滑剤）を含有する発泡性ポリプロピレン系樹脂組成物とを熔融押し発泡積層して、中心層に発泡したポリプロピレン系樹脂層を有し、その両外側層に非発泡のポリプロピレン系樹脂層を有する2種3層構成の積層シートを得る。

【効果】 層分布ムラなく、全体に亘って均一となっている、発泡した積層シートが得られた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも1層のポリオレフィン系樹脂層(A)と、発泡性ポリオレフィン系樹脂層(B)とを積層して、発泡ポリオレフィン系樹脂積層シートを製造する方法において、樹脂層(A)と樹脂層(B)との流動性を一致させて、それらを積層するとともに樹脂層(B)の発泡を行うことを特徴とする発泡したポリオレフィン系樹脂積層シートの製造方法。

【請求項2】メルトインデックスを230℃、2.16 kg fで0.3～2.5 g/10分になるように樹脂層

(ポリオレフィン系樹脂層粘度；A-発泡性ポリオレフィン系樹脂層粘度；B)

発泡性ポリオレフィン系樹脂層粘度；B

×100

【請求項4】樹脂層(B)の毛細管式粘度計における190℃での粘度を剪断速度10～500 sec⁻¹の範囲で、粘度が60000～2000 poiseとする請求項3記載の製造方法。

【請求項5】樹脂層(A)及び樹脂層(B)のポリオレフィン系樹脂がポリプロピレンを主成分とする請求項1記載の製造方法。

【請求項6】樹脂層(B)には充填剤が含有されており、当該樹脂層(B)中の充填剤含有量が、ポリオレフィン系樹脂100重量部当たり、0.5～50重量部である請求項1記載の製造方法。

【請求項7】発泡性ポリオレフィン系樹脂層(B)の発泡倍率が3倍以下である請求項1記載の製造方法。

【請求項8】樹脂層(A)が顔料を含有する請求項1記載の製造方法。

【請求項9】樹脂層(A)の層厚が、20～200 μmとなるようにする請求項7記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリオレフィン系樹脂層と、発泡性ポリオレフィン系樹脂層とを積層する、均一な層構成の積層シートの製造方法に関する。

【0002】さらに詳しくは、例えば剛性、耐熱性、断熱性、耐薬品性を有し、低燃焼発熱カロリーであるため燃焼廃棄がしやすく、更に熱成形性が良好で表面の平滑性に優れ、食品用トレイ、工業用部品や電子部品用包装、緩衝材等にもちいることのできる、層構成が均一な積層シートの製造方法に関する。

【0003】

【従来の技術】特開平1-166942号公報には、顔料含有ポリオレフィン系樹脂と、充填剤が含有され発泡したポリオレフィン系樹脂が積層された構造の積層シートが記載されており、そこでは後者の層を形成するポリオレフィン系樹脂自体としては、前者の層を形成するポリオレフィン系樹脂よりもメルトインデックス(以下、MIという。)が小さいものを用いている。

(A)と樹脂層(B)との流動性を一致させる請求項1記載の製造方法。

【請求項3】毛細管式粘度計で剪断速度10～500 sec⁻¹の範囲で、190℃における樹脂層(A)の粘度をA、樹脂層(B)の粘度をBとした場合、次式で示される比粘度率が、剪断速度10 sec⁻¹において±30%以内で、且つ剪断速度100 sec⁻¹において±25%以内になるようにそれらの流動性を一致させる請求項1記載の製造方法。

【式1】

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、発泡層を形成するポリオレフィン系樹脂のMIと、顔料含有層を形成するポリオレフィン系樹脂のMIとを調整したところで、各層を構成するポリオレフィン系樹脂成分のみの流動性に着目しているに過ぎず、得られる積層シートは、積層される各層の層分布むらによる加工性の悪化は根本的に解決されていない。

【0005】より具体的に言えば、共押出Tダイ方式でもダイスエッジ部に顔料含有ポリオレフィン系樹脂が偏って分布したり、共押出サーキュラーダイ方式でも顔料含有ポリオレフィン系樹脂が均一に分布しないため加工性に劣り、部分的に発泡層の発泡セルサイズが拡大するなどの問題をかかえており、いずれにせよ、積層される各層の層分布むらによる加工性の悪化は根本的に解決されていなかった。

【0006】

【課題を解決するための手段】そこで本発明者らは上記実状に鑑みて鋭意検討したところ、樹脂成分のみの流動性に着目してそれら流動性差をつけて積層するという手法ではなく、「発泡層を形成する層成分全体の流動性と、実質的に非発泡の層を形成する層成分全体の流動性とを一致させて積層する」という、従来とは全く別の技術思想に基づいて積層を行うことにより、積層ムラが極めて少なく、発泡セルもマイクロ分散した微細な独立セルを有し、外観が良好な発泡ポリオレフィン系樹脂積層シートが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち本発明は、少なくとも1層のポリオレフィン系樹脂層(A)と、発泡性ポリオレフィン系樹脂層(B)とを積層して、発泡ポリオレフィン系樹脂積層シートを製造する方法において、樹脂層(A)と樹脂層(B)との流動性を一致させて、積層するとともに樹脂層(B)の発泡を行うことを特徴とする発泡ポリオレフィン系樹脂積層シートの製造方法を提供するものである。

(3)

【0008】本発明では、少なくとも1層のポリオレフィン系樹脂(A)層と発泡性を有するポリオレフィン系樹脂(B)層を積層して、発泡したポリオレフィン層を有するポリオレフィン系樹脂積層シートを製造する。

【0009】本発明のシートの(A)層及び(B)層で用いるポリオレフィン系樹脂としては、例えば低密度、中密度、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ホモポリプロピレン、及びエチレン・プロピレンのランダム及びブロック共重合体が挙げられ、これらは単独或いは2種類以上を適宜混合物で用いることができる。(A)層及び(B)層で用いるポリオレフィン系樹脂は同種のものでも異なったものでも良い。

【0010】ポリオレフィン系樹脂(A)層には、ポリプロピレン系樹脂、例えばホモポリプロピレン、ブロック共重合体ポリプロピレンの単独或いは混合物を用いるのがよく、使用目的や成形方法によっては、適宜低密度、中密度、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン等を混入しても良い。

【0011】好ましくは、発泡性ポリオレフィン系樹脂(B)層には、ポリプロピレン系樹脂、例えばホモポリプロピレン、ブロック共重合体ポリプロピレンの単独或いは混合物を用いるのが良い。また、熱成形時のドローダウン性を良好にするため、或いは充填剤を用いる場合には、それと樹脂との結合性を増すために適宜低密度ポリエチレンを混入しても良い。

【0012】本発明に積層シートにおける、発泡性ポリオレフィン系樹脂(B)層には、通常充填剤を併用する。この際の充填剤は、特に限定されないが、例えばタルク、マイカ、クレー、シリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、酸化チタン、カーボンブラック、グラファイト、ゼオライト、硫酸バリウムやアルミニウム、鉄、亜鉛等の金属粉末をも用いることができる。充填剤は、単独或いは2種類以上の混合物を用いても良い。特に、アスペクト比10で平均粒子系1~20 μm のタルク、炭酸カルシウム、クレー、シリカが好適である。

【0013】充填剤のポリオレフィン系樹脂への混入方法としては、例えば単独で混入したり、或いは事前にポリオレフィン系樹脂に混練練り込んだマスターバッチを

(ポリオレフィン系樹脂層粘度；A-発泡性ポリオレフィン系樹脂層粘度；B)

発泡性ポリオレフィン系樹脂層粘度；B

$\times 100$

【0021】同様に、剪断速度100 sec^{-1} における、(A)層成分と(B)層成分の各粘度絶対値を用いて、上式により、剪断速度100 sec^{-1} における比粘度率を求める。

【0022】剪断速度10 sec^{-1} と剪断速度100 sec^{-1} における各比粘度率が、前者 $\pm 30\%$ 以内となる

混入する方法を採用することができる。

【0014】充填剤の含有量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部当たり0.5~50重量部であり、好ましくは、5~40重量部が良い。前記した範囲であると、剛性が良好で、燃焼発熱カロリーを低く抑制できるとともに、充填剤の分散や流動性も良好で優れた押出加工性が得られ、しかも深絞り成形性が良好な、外観に優れたポリオレフィン系樹脂積層シートが得られる。充填剤を添加することは、積層シートのコストダウンが図られ、廃棄物処理の際燃焼発熱カロリーが低減されるため、燃焼廃棄がしやすいというメリットもある。

【0015】(A)層のポリオレフィン系樹脂にも必要に応じて少量の充填剤を添加してもよい。

【0016】なお、(A)層及び(B)層に用いるポリオレフィン系樹脂には、この他に酸化防止剤、着色剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、可塑剤、合成ゴム、充填剤と樹脂の結合剤としてシラン系或いはチタン系のカップリング剤や、ベースとなるポリオレフィン系樹脂に対して相溶性がよく、融点が低い他のポリオレフィン系樹脂、分散剤として各種界面活性剤、金属石鹸、多価アルコール、酸無水物を必要に応じて添加してもよい。

【0017】また、(A)層と(B)層の流動性を如何なる精度で一致させるかは、本発明の最も重要なポイントである。(A)層及び(B)層の流動性を一致させる際の尺度としては、比粘度率が採用できる。この比粘度率をできるだけゼロに近づける様に調節する。

【0018】比粘度率は、粘度(絶対値)から求めることができる。まず、毛細管式粘度計により、発泡性ポリオレフィン系樹脂層を押出加工する際の樹脂温度での、その押出加工する際のダイス壁面での、(A)層成分と(B)層成分について、剪断速度10 sec^{-1} と剪断速度100 sec^{-1} における粘度の絶対値をそれぞれ求める。

【0019】次に、剪断速度10 sec^{-1} における

(A)層成分と(B)層成分の各粘度絶対値を用いて、次式により、剪断速度10 sec^{-1} における比粘度率を求める。

【0020】

【式2】

様に、かつ後者も $\pm 25\%$ 以内になるように、それらの流動性を一致させて積層することにより、積層ムラが極めて少なく、発泡セルもマイクロ分散した微細な独立セルを有し、外観が良好な発泡性ポリオレフィン系樹脂積層押出シートが得られる。

【0023】上記した比粘度率が、剪断速度10 sec

(4)

$^{-1}$ において $\pm 30\%$ の範囲内、且つ剪断速度 100 sec^{-1} において $\pm 25\%$ の範囲であれば、最小消散エネルギー原理により粘度の低い溶融体が壁面付近へ偏って流れる現象が極めて起こりにくく、溶融体の流動速度分布が均一となり易い。そのため、層分布にむらのない、均一な層分布の積層シートが得られる。

【0024】特に、両者の比粘度率が、剪断速度 10 sec^{-1} において $\pm 20\%$ 以内で、且つ剪断速度 100 sec^{-1} において $\pm 15\%$ 以内になるようポリオレフィン系樹脂層(A)と発泡性ポリオレフィン系樹脂層(B)の流動性を一致させるとよい。

【0025】本発明において上記した粘度の測定は、例えば発泡性ポリオレフィン系樹脂(B)層を押出加工する際の樹脂温度として代表的である 190°C とし、また、ポリオレフィン系樹脂(A)層を押出加工する際のダイス壁面での剪断速度である 10 及び 100 sec^{-1} で測定すればよい。

【0026】本発明の発泡性ポリオレフィン系樹脂(B)層の粘度は、毛細管式粘度計で測定するのが良く、具体的には毛細管式粘度計にて、 190°C における剪断速度 $10 \sim 500 \text{ sec}^{-1}$ の範囲で、 $60000 \sim 2000 \text{ poise}$ の範囲とするのが良い。

【0027】毛細管式粘度計による粘度が、前記した範囲内にあれば、樹脂又は樹脂組成物が完全に熔融し流動する押出加工可能な適正粘度範囲にするために、加工温度を高温にする必要がない。従って、加工温度を高温として、同時に発泡ガスのガス圧の上昇より、樹脂組成物粘度がガス圧に抗しきれずに、発泡時にポリオレフィン系樹脂(B)層に破泡が発生する心配がない。

【0028】そのため、均一にマイクロ分散し、独立気泡を持った発泡したポリオレフィン系樹脂層が得られやすい。従って、発泡性ポリオレフィン系樹脂(B)層の表層にポリオレフィン系樹脂(A)層を積層しても、表面は平滑美麗である。

【0029】樹脂又は樹脂組成物粘度の加工温度に対する依存性は高く、粘度変化は急激である。しかしながら、上記した範囲であれば、加工温度が微妙に下がった場合に、その粘度が急激に上がり、背圧が上昇してしまい押出加工が不可能となる心配がなく、安定した押出加工が可能である。更に、上記した範囲である樹脂又は樹脂組成物においては熱成形時のドローダウンが小さくなるため成形範囲が広くなり2次加工性も良好である。

【0030】本発明に用いる各層の粘度を仮にメルトインデックス(JIS K7210条件14 230°C 、 2.16 Kg f)で表示するとすれば、発泡性ポリオレフィン系樹脂シートの一般的な押出温度である $180 \sim 200^\circ\text{C}$ での低温押出加工性、マイクロ分散した微細な独立気泡を得るための樹脂又は樹脂組成物の粘調性と発泡ガスのガス圧のバランス、及び2次熱成形時のドローダウン防止の点から、その絶対値を $0.3 \sim 2.5 \text{ g/1}$

0分、好ましくは $0.3 \sim 1.8 \text{ g/10分}$ になるように調整するのが良い。

【0031】本発明におけるシート発泡方法としては、常温で固体であり分解温度以上に加熱されると窒素、炭酸ガス、アンモニア等のガスを発生する発泡剤を予めポリオレフィン系樹脂又はその組成物に混入し、押出時に発泡させる方法が好適である。

【0032】発泡剤としては、化学系発泡剤が好適で、無機系反応型発泡剤では、例えば炭酸水素ナトリウムとクエン酸、クエン酸ナトリウム、ステアリン酸、フタル酸、ラウリン酸、安息香酸、ホウ酸、サリチル酸、リン酸等の有機酸の混合物、過酸化水素とイースト菌の混合物、アルミニウム粉末と前述有機酸の混合物、無機系熱分解型発泡剤では、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸アンモニウム、ドロマイト等の炭酸塩、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム等の炭酸水素塩、亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸マグネシウム等の亜硝酸塩、水素化ホウ酸ナトリウム等の水素化物がある。

【0033】有機系反応型発泡剤では、例えばトリレンジイソシアネート、4, 4' ジフェニルメタンジイソシアネート等のイソシアネート化合物、有機系熱分解型発泡剤ではアゾジカルボンアミド、アゾビスブチロニトリル、バリウム・アゾジカルボキシレート、ジアゾアミノベンゼン、トリヒドラジノトリアジン等のアゾ、ジアゾ化合物、ベンゼン・スルホニル・ヒドラジド、P, P'-オキシビス(ベンゼンスルホニル・ヒドラジド)、トルエン・スルホニル・ヒドラジド等のヒドラジン誘導体、N, N'-ジニトロソ・ペンタメチレン・テトラミン、N, N'-ジメチル-N, N'-ジニトロソ・テレフタルアミド等のニトロソ化合物、P-トルエン・スルホニル・セミカルバジド、4, 4' オキシビスベンゼンスルフォニルセミカルバジド等のセミカルバジド化合物の他アジ化合物やトリアゾール化合物等があげられる。

【0034】また、用途目的によっては、窒素、空気等の無機系物理発泡剤、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ジクロロエタン、ジクロロジフルオロメタン、ジクロロモノフルオロメタン、トリクロロモノフルオロメタンの各種フロンガス、メチレンクロライド、各種アルコール等の有機系物理発泡剤を用いてもよい。これら発泡剤は単独或いは、適宜2種類以上を組み合わせてもよい。

【0035】更に、例えばクエン酸、クエン酸ナトリウム、尿素、尿素系化合物、亜鉛華、フタル酸、ラウリン酸、安息香酸、ホウ酸等の発泡助剤や、流動パラフィン等のパラフィン類、ステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、硬化油等の脂肪酸類、ステアロアミド、エルシルアミド等の脂肪酸アミド類、多価

(5)

アルコール脂肪酸エステル、飽和脂肪酸エステル等の脂肪酸エステル類などの滑剤、スリッパ剤や、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシトルエン(BHT)、ブチル-ヒドロキシアニソール(BHA)等の酸化防止及び老化防止剤や、ジエチルフタレート(DEP)、ジブチルフタレート(DBP)、ジ- (2-エチルヘキシル) フタレート(DOP)、ブチルベンジルフタレート(BBP)、ジ- (2-エチルヘキシル) アジペート(DOA)等の可塑剤などを併用してシートの製造に使用してもよい。

【0036】発泡剤の混入量は、発泡倍率、選定した発泡剤の種類、発生ガス量により適宜決定すればよいが、通常はポリオレフィン系樹脂組成物100重量部に対し、0.1~10重量部、なかでも0.1~5重量部が好適である。この範囲であれば、有効な発泡倍率が得られ、発生ガス量が適当で、樹脂組成物の粘度がガス圧に抗しきれずに発泡セルが拡大しマイクロ分散した微細なセルが得られない、という心配もなく、更には、押出方向と直角方向に発生する膨張によって起こる波状のコルゲートマークが発生しにくいので、表面が平滑で均一な層構成の積層シートが得られる。

【0037】ひとつの目安として、発泡倍率は0.5~3倍とするのが好ましい。

【0038】表層に顔料を添加する場合、ポリオレフィン系樹脂層に含有する顔料としては、無機顔料、有機顔料等があげられるが、好ましくは耐熱性、耐光性に優れ、有機溶剤に溶けず隠ぺい力に優れた無機顔料が好適である。特に、着色力、隠ぺい力に優れるルチル型酸化チタンが好ましい。

【0039】着色剤の混入量は、使用目的、成形方法等により異なるが、ポリオレフィン系樹脂組成物100重量部に対し、通常0.5~5.0重量部が好ましい。この範囲であれば、その着色性、隠ぺい性は十分である。

【0040】顔料の混入方法としては、顔料単独で或いは事前にポリオレフィン系樹脂と練り込みマスターバッチの形で混入してもよい。

【0041】また、必要に応じ前述の滑剤、スリッパ剤、酸化防止剤、老化防止剤、可塑剤及びフェニル・サリシレート等のサリチル酸誘導体や、2, 4ヒドロキシ・ベンゾフェノン等のベンゾフェノン系や、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤、カチオン系活性剤、ノニオン系活性剤等の帯電防止剤を添加してもよい。

【0042】本発明の製造方法で得られる、発泡したポリオレフィン系樹脂層を有する積層シートの層構成としては、例えば、未発泡のポリオレフィン系樹脂層/発泡したポリオレフィン系樹脂層からなる2種2層、未発泡のポリオレフィン系樹脂層/発泡したポリオレフィン系樹脂層/未発泡のポリオレフィン系樹脂層からなる2種

3層がある。さらに表層として未発泡のポリオレフィン系樹脂層を有していれば、より多層構成であっても良い。

【0043】本発明におけるポリオレフィン系樹脂(A)層は、厚さ20~200 μ mが好ましく、この範囲であれば、発泡性ポリオレフィン系樹脂(B)層のコルゲートマークの防止改善の効果が良好のため表面の平滑性に優れ、更に熱成形時に発生しやすい発泡性ポリオレフィン系樹脂(B)層の2次発泡による面荒れが表面に浮き出ることが少ない。さらには、積層シートを焼却廃棄する際に発熱カロリーも少なく、燃焼廃棄の経済性も良好である。

【0044】(A)層及び発泡後の(B)層の層厚は、特に制限されるものではないが、発泡後の積層シートとして見た場合、全体厚みを100%としたとき、(A)層が2.5%以上となる様にするのが良い。

【0045】積層後の積層シートの厚みは、(A)層10~200 μ m、発泡後の(B)層190~2800 μ mで、かつ全体厚み200~3000 μ mであることが好ましい。

【0046】本発明における積層シートの押出加工としては、特に限定されるものではないが、共押出Tダイ方式或いはサーキュラーダイ方式により成膜することができる。

【0047】例えば、複数の押出機に積層するポリオレフィン系樹脂(A)や発泡性ポリオレフィン系樹脂(B)の組成物を供給し、十分に熔融混練した後、各層をTダイ内で合流積層するマルチマニホールド方式や、Tダイに流入する前に合流積層するフィードブロック方式(コンパイングアダプター方式)でシート状に押出加工する。

【0048】また、ポリオレフィン系樹脂(A)層に、例えば顔料などを、また発泡性ポリオレフィン系樹脂(B)層に、例えば充填剤と発泡剤などを、各層の樹脂又は樹脂組成物と事前にそれぞれ混練後、共押出加工することもできる。

【0049】発泡性ポリオレフィン系樹脂(B)層を化学発泡剤にて発泡させる場合には、発泡剤の完全分解温度まで組成物温度をあげ混練する必要がある。それゆえ、適当な分解温度の化学発泡剤を選択して使用する。Tダイの温度は、気泡の拡大を抑えマイクロ分散した独立気泡を得るために、押出機にて熔融混練された組成物温度より、ポリプロピレン系で20~40℃、ポリエチレン系では30~50℃低温に調性するのが好ましい。

【0050】ダイスより吐出された積層シートは、ロールで冷却し巻取られるが、適宜エアナイフやタッチロールにて冷却してもよい。また、吐出樹脂の剪速度と引き取り速度の比であるドラフト比を調整し、表面の凹凸を調整し巻取ることが好ましい。

【0051】本発明で得られた積層シートは、所望の形

(6)

状となる様に成形して、食品トレーやカップ類、工業用部品や電子部品用トレー、緩衝材中仕切りや輸送用緩衝材、OA関連付属品ケース等に使用できる。

【0052】

【実施例】次に実施例をもって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。以下、部は「重量部」、%は「重量%」を意味するものとする。

【0053】実施例1

住友化学(株)製AD571〔ブロック共重合ポリプロピレン 重量平均分子量 (以下Mwとする) $M_w = 46.5 \times 10^4$ 〕に、住化カラー(株)製SP-EM780〔酸化チタン50%マスターバッチ〕を、酸化チタン重量に換算して2.5部になる様に5.0部添加し、ポリオレフィン系樹脂組成物(A1)を得た。

【0054】一方、大日本インキ化学工業(株)製ディックカラーコンパウンド PP CLC P-10209 (タルクのマスターバッチ;タルク平均粒子径 $20 \mu m$ 、アスペクト比10、タルク67%)45%と、宇部興産(株)製R500 (低密度ポリエチレン)5%と、住友化学(株)製AD571の20%と、宇部興産(株)製RE1205 (ホモポリプロピレン)30%を混合した(以下、この組成物を「組成物1」という。))。

【0055】発泡剤として、永和化成(株)製EE207〔無機系発泡剤で炭酸水素ナトリウムの低密度ポリエチレンベースの20%マスターバッチ〕と、永和化成(株)製TS210〔エチレン・酢酸ビニル共重合体50%マスターバッチ〕とを、炭酸水素ナトリウムコンテントが1:1(重量比)になるよう2.5:1(重量比)で混合し、この混合物を「組成物1」に対して1.07部添加した。

【0056】次いで更に、その組成物に、滑剤として理研ビタミン(株)製SE-3701〔グリセリン脂肪酸エステル〕を0.2部添加し、発泡性ポリオレフィン系樹脂組成物(B1)とした。

【0057】組成物(A1)のメルトインデックスは、 $0.5 g/10$ 分で、剪断速度と粘度の関係は図面に示したとおり、 $10 sec^{-1}$ で $5.82 \times 10^4 poise$ 、 $100 sec^{-1}$ で $1.38 \times 10^4 poise$ であった。また、組成物(B1)の組成物のメルトインデックスは、 $0.5 g/10$ 分で、剪断速度と粘度の関係はポリオレフィン系樹脂層の組成物と同様に図面に示したとおり、 $10 sec^{-1}$ で $5.62 \times 10^4 poise$ 、 $100 sec^{-1}$ で $1.40 \times 10^4 poise$ であった。

【0058】以上のことから、比粘度率は、剪断速度 $10 sec^{-1}$ で3.6%、 $100 sec^{-1}$ で-1.4%と、組成物(A1)と組成物(B1)の流動性が、 $10 sec^{-1}$ で $\pm 30\%$ 以内、 $100 sec^{-1}$ で $\pm 25\%$ 以

内でその流動性が一致していることを満たしていた。

【0059】上記の組成物(A1)と組成物(B1)を、組成物(A1)からなる両表層は30mm押出機、組成物(B1)からなる中心層は50mm押出機にて構成される共押出Tダイ押出装置(ダイス巾310mm)にて2種3層になるよう積層した。

【0060】表層の組成物(A1)層のシリンダー温度は混練に十分な $245^\circ C$ とし、中心層の組成物(B1)層のシリンダー温度は発泡剤が完全分解する $235^\circ C$ とした。更に、各組成物層が合流し積層された後のダイス温度は $190^\circ C$ とした。また、表層30mm押出機のスクリュウ回転数は25rpm、中心層50mm押出機は35rpmとし、全吐出量は $13 Kg/hr$ とした。

【0061】ダイスから吐出した発泡された積層シートは、 $80^\circ C$ のロールとエアナイフによって冷却され、引き取り速度 $1.5 m/min$ で引き取った。

【0062】得られた中心層が発泡した積層シートの全厚みは $950 \mu m$ で、積層シートの層分布は、中心部でポリプロピレン系樹脂層/発泡したポリプロピレン系樹脂層/ポリプロピレン系樹脂層 $= 68 \mu m / 810 \mu m / 72 \mu m$ (層構成比率;7.2%/85.3%/7.6%)であり、端部で $65 \mu m / 815 \mu m / 70 \mu m$ (6.8%/85.8%/7.4%)と均一な層分布であった。

【0063】また、発泡したポリプロピレン系樹脂層の発泡倍率は1.30倍であり、積層シートは表面平滑性に優れ外観が良好なものであった。更に、両面間接加熱真空成形法により成形したところ、成形品は微細なセルサイズを有し表面平滑性は良好であった。

【0064】実施例2

積層シートの両表層に用いた組成物(A1)の「住友化学(株)製AD571」を「三菱樹脂(株)製8200E (ブロック共重合ポリプロピレン $M_w = 46.0 \times 10^4$)」の同量に変更した以外は実施例1と同様の組成とし、組成物(A2)を得、組成物(B1)はそのまま用いて、実施例1と同様の方法にて積層した。

【0065】組成物(A2)のメルトインデックスは、 $1.4 g/10$ 分で、剪断速度と粘度の関係は図面に示したとおり、 $10 sec^{-1}$ で $4.07 \times 10^4 poise$ 、 $100 sec^{-1}$ で $1.09 \times 10^4 poise$ であった。

【0066】以上より、比粘度率は、剪断速度 $10 sec^{-1}$ で-27.6%、 $100 sec^{-1}$ で-22.3%と、組成物(A2)と組成物(B2)の流動性は、 $10 sec^{-1}$ で $\pm 30\%$ 以内、 $100 sec^{-1}$ で $\pm 25\%$ 以内でその流動性が一致していた。

【0067】得られた積層シートの全厚みは $980 \mu m$ で、積層シートの中心部での層分布は、ポリプロピレン系樹脂層/発泡したポリプロピレン系樹脂層/ポリプロピレン系樹脂層 $= 75 \mu m / 823 \mu m / 82 \mu m$ (層

(7)

構成比率；7.7%／84.0%／8.4%）であり、端部で $83\mu\text{m}$ ／ $806\mu\text{m}$ ／ $91\mu\text{m}$ （8.5%／82.2%／9.3%）と均一な層分布であった。

【0068】また、発泡したポリプロピレン系樹脂層の発泡倍率は1.32倍であり、積層シートの表面平滑性は良好であった。更に、両面間接加熱真空成形法により成形したところ、成形品は微細なセルサイズを有し表面平滑性に優れ外観は良好であった。

【0069】比較例1

積層シートの両表層の「住友化学（株）製AD571」を「住友化学（株）製AH561（ブロック共重合ポリプロピレン $M_w=45.5\times 10^4$ ）」の同量に変更した以外は実施例1と同様の組成とし組成物（A3）を得、組成物（B1）はそのまま用いて、実施例1と同様の方法にて積層した。

【0070】組成物（A3）の組成物のメルトインデックスは、 $2.8\text{g}/10\text{分}$ で、剪断速度と粘度の関係は図面に示したとおり、 10sec^{-1} で $3.65\times 10^4\text{poise}$ 、 100sec^{-1} で $0.98\times 10^4\text{poise}$ であった。

【0071】以上より、比粘度率は、剪断速度 10sec^{-1} で-35.1%、 100sec^{-1} で-29.8%と、組成物（A3）と組成物（B1）の流動性は、 10sec^{-1} で $\pm 30\%$ 以内、 100sec^{-1} で $\pm 25\%$ 以内でその流動性が一致していなかった。

【0072】得られた積層シートの厚みは $950\mu\text{m}$ で、積層シートの中心部での層分布は、ポリプロピレン系樹脂層／発泡したポリプロピレン系樹脂層／ポリプロピレン系樹脂層＝ $32\mu\text{m}$ ／ $893\mu\text{m}$ ／ $25\mu\text{m}$ （層構成比率；3.4%／94.0%／2.6%）であり、端部で $116\mu\text{m}$ ／ $729\mu\text{m}$ ／ $105\mu\text{m}$ （12.2%／76.7%／11.1%）と不均一な層分布であった。

【0073】また、表層のポリプロピレン系樹脂層が中心層の発泡性ポリプロピレン系樹脂層に比べ流動性が良く一致していないため、流れむらが発生し表面平滑性に劣った。

【0074】比較例2

積層シートの両表層の「住友化学（株）製AD571」を「宇部興産（株）製ZS633（ブロック共重合ポリプロピレン $M_w=47.0\times 10^4$ ）」に変更した以外は実施例1と同様の組成とし組成物（A4）を得、組成物（B1）はそのまま用いて、実施例1と同様の方法にて積層した。

【0075】組成物（A4）のメルトインデックスは、 $0.3\text{g}/10\text{分}$ で、剪断速度と粘度の関係は別図に示したとおり、 10sec^{-1} で $8.51\times 10^4\text{poise}$ 、 100sec^{-1} で $1.94\times 10^4\text{poise}$ であった。

【0076】以上より、比粘度率は、剪断速度 10sec^{-1} で46.2%、 100sec^{-1} で38.7%と、組成物（A3）と組成物（B1）の流動性は、 10sec^{-1} で $\pm 30\%$ 以内、 100sec^{-1} で $\pm 25\%$ 以内でその流動性が一致していなかった。

【0077】得られた積層シートの全厚みは $870\mu\text{m}$ で、積層シートの中心部での層分布は、ポリプロピレン系樹脂層／発泡したポリプロピレン系樹脂層／ポリプロピレン系樹脂層＝ $135\mu\text{m}$ ／ $607\mu\text{m}$ ／ $128\mu\text{m}$ （層構成比率；15.5%／69.8%／14.7%）であり、端部で $8\mu\text{m}$ ／ $857\mu\text{m}$ ／ $5\mu\text{m}$ （0.9%／98.5%／0.6%）と不均一な層分布であった。

【0078】

【発明の効果】本発明の発泡積層シート製造方法によれば、非発泡層及び発泡層に用いる各ポリオレフィン系樹脂のみの流動性に着目してそれらを一致させて積層するのではなく、樹脂のみならず各層の構成成分全体としての流動性に着目してそれらを一致させて積層するので、積層ムラがなく、マイクロ分散した微細独立セルを有する外観が良好な発泡した積層シートが得られる。

【0079】しかも、非発泡層と発泡層とで必ずしも同じ流動性のポリオレフィン系樹脂を用いる必要もないので、設計自由度が従来に比べて格段に優れたものとなる。

【図面の簡単な説明】

【図1】毛細管式粘度計、 190°C で測定した「剪断速度と粘度の関係」を示したグラフである。

(8)

【図1】

No.: 番号 : 銘柄名

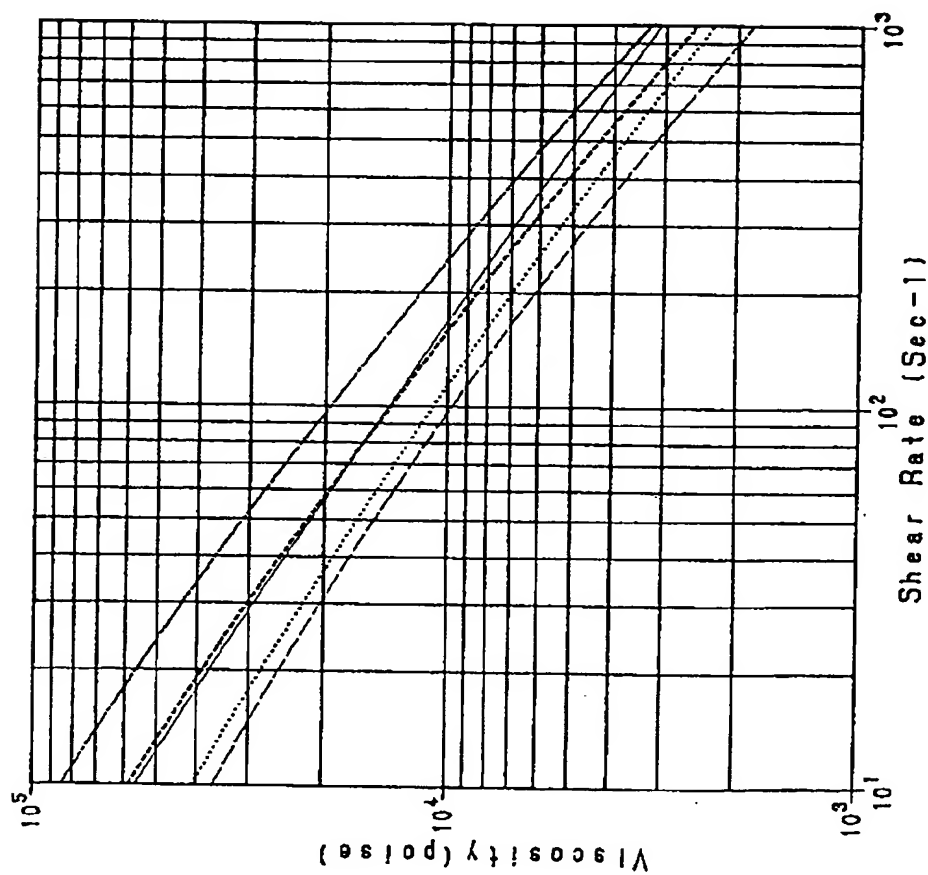
1 : : 8200E (表層)

2 : : AD571 (表層)

3 : : AH561 (表層)

4 : : ホリファイン系発泡層 (中心層)

5 : : ZS633 (表層)



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

B 2 9 K 105:04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所